



特 許 願 (特許法第38条第1項の(1))

昭和 49 年 1 月 28 日

特許庁長官 齋藤 英 雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
3. 発 名 者 広島県大竹市西条 3 丁目 9 番地
井手 文 雄 (ほか 3 名)

4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
電話 (272) 4321 (大代表)

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 孝三郎

5. 代 理 人 〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

6. 添付書類の目録

- | | | |
|-----------|----|----|
| (1) 明 細 書 | 1通 | 方式 |
| (2) 図 面 | 1通 | 審査 |
| (3) 願書副本 | 1通 | |
| (4) 委任状 | 1通 | |

特許庁

⑬ 日本国特許庁 公開特許公報

⑪特開昭 50-123761

⑬公開日 昭50.(1975) 9.29

⑫特願昭 49-11625

⑭出願日 昭49.(1974) 1.28

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号

6843 48
6692 48
6692 48

⑮日本分類

250C/21.83
250C/42.18/
250A294

⑯ Int.Cl²

C08L 27/06
C08L 33/12

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(I) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも 80%

(重量%)、以下同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 99.9~90部(重量部、以下同様)と

(II) (A) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)、および0~20%の(a)(b)と共重合可能な単量体(c)とから得られた共重合体 99~51%と (B) 90~100%のメチルメタクリレートと0~10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体 1~49%とからなり、(A)成分の重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)成分の重合系に(A)の単量体成分を添加して重合

して得た該重合体に対して0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~3000Åの粒子径を有する二散重合体0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2.(I) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも 80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 99.9~90部と

(II) (A) 90~55%のメチルメタクリレート(a)、10~45%のアクリル酸エステル(b)、および0~20%の(a)(b)と共重合可能な単量体(c)とから得られた共重合体 99~51%と (B) 90~100%のメチルメタクリレートと0~10%の共重合可能な単量体とから得られた共重合体 1~49%とからなり、該(A)および(B)両単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドした後、該重合体に対して0.1~5%

の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300 μ の粒子径を有する重合体混合物0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは少くとも90%（重量%、以下同様）以上のメチルメタクリレートを含むメチルメタクリレート系成分と、メチルメタクリレート90~55%、アクリル酸エステル10~45%およびこれらと共重合可能な単量体0~20%から得られる重合体成分に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる重合体ならびに塩化ビニル系樹脂とから成る良好な加工特性を有する新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは各種物理的および化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が

性が悪いほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性が改善されない。

以上のものに較べるとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公昭40-5311、~~特公昭40-5311~~（1965））塩化ビニル樹脂組成物のゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果が認められ硬質分野での二次加工性が大巾に改良されるが、反面、未ゲル化物（フィッシュアイ）が発生し易く、押出しフィルム等とした場合、光沢が欠如する等成形品の品質上懸点がある。また、特に軟質の塩化ビニル樹脂に配合した場合は、相溶性を殆んど示さない為に加ポリマーは無数の未ゲル化物となつて点在しこの意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

又、上記メチルメタクリレート系共重合体は溶解粘度が高いために、成形時にはトルクが増大し、高速成形が困難なことが大きな欠点であ

る。又、メチルメタクリレート系重合体は重合体のガラス転移温度（ T_g ）が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを蒸析して得られる粉体は1 μ 以下の微粉が多量に生成し、極めて作業性が悪く、生産工程上、種々の困難を伴う。

上記欠点を補うため、懸濁重合により本共重合体を製造した場合は生成粒子が大（約100 μ ）であり、粉体取扱に上極めて有利であるが、懸濁重合によつて製造された共重合体を塩化ビニル系樹脂に配合した場合は粒子のみかけの表面エネルギーが大なるために塩化ビニル系樹脂への分散性が悪く、フツが多発して良好な成形物が得られない。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に関し、広範囲を検討を行つた結果、少くとも90%以上のメチルメタクリレートを含む共重合体と、メチルメタクリレート90~55%、アクリル酸エステル10~45%およびこれら

と共重合可能な単量体0~20%との共重合体とから得られる二設重合体、あるいは重合体混合物に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300μの粒子径を有した重合体を用いることによつて硬質のみならず軟質の塩化ビニル樹脂組成物に対しても優れた分散性を有しながら、高速度成形してもトルクが増大せず、かつ、ゲル化速度が速く高温での引張り伸度が大きなどの優れた加工特性が得られることを発見するに至つた。

即ち、本発明組成物は

- (I) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも80% (重量部、以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と^{の混合物}共重合体、またはこれらの混合物99.9~90部 (重量部、以下同様) と
- (II) (A) 90~55%のメチルメタクリレート (a) 10~45%のアクリル酸エステル (b) および (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた重合体 (A) 99~51%と

と0~10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1~49%とからなり該(A)および(B)両単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして該共重合体に対し0.1~5%の少くとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300μの粒子径を有した重合体混合物(II)0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明は塩化ビニル系樹脂本来の特徴を損うことなく更に種々の加工特性を付与し、トルクの増大という本質的な問題点を解決し、しかも硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルへの分散性を改善することによつて軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

本発明の構成成分(I)の調製法は、次の2つに大別される。

1. メチルメタクリレートとアクリル酸エステル両者を主成分とする共重合体(A)成分)を

(a) 90~100%のメチルメタクリレートと0~10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1~49%とからなり、(A)成分の重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)成分の重合系に(A)の単量体成分を添加して重合した後、該共重合体に対して0.1~5%の少くとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300μの粒子径を有した二設重合体(II)0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物；ならびに

- (I) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体と^{の混合物}共重合体又はこれらの混合物99.9~90部と、
- (II) (A) 90~55%のメチルメタクリレート (a) 10~45%のアクリル酸エステル (b) および (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた重合体 (A) 99~51%と
- (B) 90~100%のメチルメタクリレート

を乳化重合後、メチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物 (B) 成分) を添加重合するか、もしくはメチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物 (B) 成分) を乳化重合後、上記(A)の単量体成分を添加重合するか、もしくは、(A)成分および(B)成分の各単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドする。

2. 上記ラテックスの裏折反応の前、もしくは後で、該共重合体に対して0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加え、つづく裏折、固相化反応中で裏面粒子の肥大化を進行させる。

即ち、本発明の特徴は、1つは、重合体自体の組成にあり、他の1つは上記組成物の裏面粒子を肥大化させることにより、種々の優れた加工特性を発現させることにある。

まづ重合体の組成について説明する。

構成成分(I)の(A)成分中、メチルメタクリレート(a)が90~55%でアクリル酸エステル(b)が10~45%であることは、本発明の一つの特

微であり、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(b)が45%を超えると塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下する結合、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は著しく悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題点をもたらす。

本発明においてメチルメタクリレート(a)を90~55%とすることは、上記からも明らかなように優れた透明性、耐熱着色性ならび分散性を得るための必要条件である。

以上の理由から、アクリル酸エステル(b)は45%以下であるが未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも(a)成分中、10%以上が必要である。このことは実施例1,2,3および4の表1,2,3および4に実証されている。

(a)成分が99~51%に対して、(b)成分であるメチルメタクリレートの主成分とする共重合体が1~4%であることも本発明の特徴の一つである。(b)成分が45%以下であることが来

る以下の量で使用する。単量体(c)としては、例えば、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステル、あるいはジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多官能性単量体；ならびユープテルメタクリレート、ユーエテルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

(b)成分中、メチルメタクリレートが90~100%であるのは、優れた二次加工性を得るために必要なのであつて、90%未満では分散性、透明性は良好であつても、高温での伸度、ゲル化速度などの二次加工性が悪くなる。(b)成分中のメチルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、それぞれの使用目的によつて適宜に使用される。これらの単量体としては、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルあるいはユープテルメタクリレート、ユーエテルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル、エチルアクリレート、

ゲル化物が発生し、特に、軟質樹脂との配合に際し分散性が著しく低下する。いわゆる二次加工性を向上する目的でゲル化速度や高温での伸度を大にするために、(b)成分は少くとも1%以上が使用される。1%未満では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(a)成分と(b)成分の相対効果によつて分散性、透明性、および二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらのことは後記の表1および4に実証されている。

(a)成分中のアクリル酸エステル(b)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ユープテルアクリレート、イソブテルアクリレート、ユーエテルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、特にエチルアクリレート、ユープテルアクリレートが好ましい。

(a)成分中の(a),(b)と共重合可能な単量体(c)は、本発明の特徴を損わないために各構成要素の20

ユーエテルヘキシルアクリレート、ユープテルアクリレート等のアクリル酸エステル、更にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多官能単量体である。

上記二成分重合物あるいは重合体混合物は、塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度においても優れた分散性を示すが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度が有利である。例えば0.1g/100ccクロロホルム溶液で25℃で測定した還元粘度が、1.2以上が好ましい。

二成分重合物ならび重合体混合物を合成する際の乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレッドックス系の重合開始剤が用いられる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等、一般の方法にて任意に調節される。

次に硬質粒子の肥大化について述べる。上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによつて二次加工性を中心とする種々の優れた特

性が得られる。しかしすでに述べたようにメチルメタクリレート系の重合体は、それ自体のガラス転移温度が高いために、凝固条件の適正化が狭く凝固粒子が極めて小で、作業性が著るしく悪い他、二次加工性の向上につながる溶融粘度の高さが、反面、成形加工時での押出しトルク増大にむすびつく為、高速成形などには不適であるなどの一次加工性上の大きな問題点がある。

本発明は、これらの問題点を全て解決したものである。即ち、該共重合体に対し0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、凝固固化させることによつて、凝固粒子の肥大化反応を生じさせ、多くとも15%以上が20~300 μ の粒度分布を有するような重合体を製造することによつて、上記作業性の問題はもちろんのこと押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決した。

上記現象についての理論的解釈は充分とはいえないが、後添加するアニオン性界面活性剤が

レンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物などのアニオン性界面活性剤が用いられる。

添加量はエマルジョン中の重合体に対して0.1~5%が加えられる。0.1%未満では粒子の肥大化反応が進行し難く、又トルクも増大する。5%をこえると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が損われてくるので好ましくない。

上記アニオン性界面活性剤は適度の水溶液にして重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で凝固、固化させるが、重合体ラテックスの凝固後アニオン性界面活性剤を加え、つづいて凝固固化反応を進行させても、肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤としては、使用するアニオン性界面活性剤の種類によつて使い分けられるが、一般に酸単独もしくは、酸、塩併用系が望ましい。

硬化剤としては、上記アニオン性界面活性剤以外にカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、そ

エマルジョン粒子の表層に吸着され、酸を含む凝固の過程中でくりかえされる粒子間の衝突中表層の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。従つて、 μ 以下の極微粉は容易に20 μ 以上の肥大化粒子になる。又上記粒子の表層に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合一種の滑剤としての働きを持つため、成形時でのトルクは増大せず、かくして優れたメチルメタクリレート系の二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる重合体が合成される。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ塩、フエニルポリエトキシアルキルサルファート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタ

れぞれ凝固反応の可否、塩化ビニル樹脂への滑性の有無等によりその効果は著るしく小さい。

又、重合体に相溶し、塩化ビニル樹脂と親和性を有する他種のもものが、同様な思想で試みられる。例えば、シイオクチルフタレート（以下 α - α - α ）を多量に用いると粒子の肥大化が生ずるが、上記粒子は、塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブツを発生し使用することができない。かくしてアニオン性界面活性剤が最も優れた効果を有する。

上記重合体は乾燥中に二次凝集によつてみかけ上300 μ 以上の凝粒子ができることがあるが、これはみかけ上のもので、アニオン性界面活性剤にて肥大化されたものとは本質的に機構が異なり、ヘンシェルミキサー等で容易に粉碎され、かくして多くとも15%以上が20~300 μ の粒度を有する共重合体を得られる。

次に塩化ビニル系樹脂(II)と(I)成分および(III)成分からなる重合体組成物(II)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことができ、

制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例

攪拌機および連続冷却器つき反応器に、無水 3.00 部、ジアルキルスルホ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.3 部ならびにメチルメタクリレート 7.0 部、エチルアクリレート 3.0 部、エーオクテルメルカプタンの 0.3 部とを仕込み、容器内を真空にて置換したのち、攪拌下、反応容器を 65℃ に昇温し 4 時間加熱攪拌して反応を完結させた（Ⅱの構成要素の (A) 成分に相当）。その後メチルメタクリレート 7 部とブチルメタクリレート 1 部との混合物（Ⅱの構成要素の (B) 成分に相当）を 30 分間で連続添加し、添加後、更に 1 時間 30 分連続攪拌後、冷却する。更に生成ラテックス中

の重合体に対して 2% のオレイン酸カリウムを加え、10 分間攪拌したのち硫酸と塩化アルミニウムを用いて塩析し、押通、水洗、乾燥して試料 (a) を得た。同様な操作にて試料 (b), (c) を合成した。但し試料 (b) は 5.0 部のメチルメタクリレートと 3.0 部のエチルアクリレートとを乳化重合後、この重合系に 3.8 部のメチルメタクリレートと 3 部のブチルメタクリレートの混合物を添加して重合したものであり、また、試料 (c) は 3.5 部のメチルメタクリレートと 3.0 部のエチルアクリレートとを乳化重合後、4.1 部のメチルメタクリレートと 4 部のブチルメタクリレートの混合物を添加重合させたものである。

発明例 (b) の粒度分布を測定したところ、300. ~ 150 μ = 23.1%、150 ~ 100 μ = 23%、100 ~ 63 μ = 31.5%、63 ~ 20 μ = 23%、20 μ 以下 = 0.6% であり、発明例 (a) (c) もほぼ同様の範囲にあつた。又、2% のオレイン酸カリウムを添加しない以外は、試料 (b) と全く同一の方法にて比較例 (i) を合成した。粒度

は 300 ~ 150 μ = 14%、150 ~ 100 μ = 3%、100 ~ 63 μ = 19%、63 ~ 20 μ = 16%、20 μ 以下が 48% で極めて微粉が多かつた。更に試料 (a) の合成手順にならつて 1.0 部のメチルメタクリレート、3.0 部のエチルアクリレートを重合後、4.3 部のメチルメタクリレートと 7 部のブチルメタクリレートとを添加重合したものゝを比較例 (d) とした。更に、5.0 部のメチルメタクリレートと 3.0 部のエチルアクリレートを重合後、3.8 部のメチルメタクリレートと 6 部のブチルメタクリレートとの混合物（Ⅱ成分としてはメチルメタクリレート 8.0 部、ブチルメタクリレート 2.0 部の割合となる）を添加重合して比較例 (e) とし、また、同様にして 5.0 部のメチルメタクリレートと 3.0 部のエチルアクリレートを重合後、3.1 部のメチルメタクリレートと 4 部のブチルメタクリレートとの混合物（Ⅱ成分としてはメチルメタクリレート 7.0 部とブチルメタクリレート 3.0 部の割合となる）を添加重合して比較例 (f) とした。更に通常の乳

化重合の方法にて 3.0 部のメチルメタクリレートと 7.0 部のエチルアクリレートとの共重合体（比較例 (g)）、7.0 部のメチルメタクリレートと 3.0 部のエチルアクリレートとの共重合体（比較例 (h)）ならびにポリメチルメタクリレート（比較例 (i)）を合成した。上記試料を、0.1 g / 100 ml クロロホルム溶液中で 25℃ にて測定した還元粘度はいずれも 3.0 ~ 4.0 の間であつた。

上記試料の各 3 部をポリ塩化ビニル（平均重合度、715）100 部、ジブチル錫マレート 1.8 部、ブチルステアレート 1.0 部および滑剤 0.7 部と共にヘンセルミキサーにて混合し、内温 120℃ にてブレンドを終了し、以下の試験に供した。又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル（平均重合度 1100）100 部、ジオクチルフタレート 4.0 部、エポキシ系安定剤 6 部、滑剤 0.8 部に上記試料 4 部を入れ、ヘンセルミキサーにて 105 ~ 110℃ にてブレンドを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表1に示した。

以下参照

表1 (A)成分の重合数40成分の添加割合の例

試料番号	一般重合物の組成 (A)成分一割成分			加工特性									
	米1	米2	米3	米4	米5	米6	米7	米8	米9	米10	米11	米12	米13
(1)	70	20	9	1	3.5	A	>60	8.1	0.3	6.0	A	A	A
(2)	50	20	25	2	3.6	A	>60	9.0	0.3	6.1	A	A	A
(3)	35	30	41	6	3.8	A3	60	9.2	0.3	6.0	A3	A3	A3
比較例													
(4)	50	30	22	2	3.7	A	>60	8.9	0.2	5.5	A	A	A
(5)	10	20	63	7	3.6	0	30	25.8	0.3	—	D	D	D
(6)	50	30	25	6	3.9	A	60	8.7	1.0	—	A	A	A
(7)	50	30	21	9	3.5	A	60	8.9	1.2	—	A	A	A
(8)	30	70	0	0	3.3	A	30	40.1	2.5	—	A	A	A
(9)	70	30	0	0	3.8	A	55	18.8	1.0	—	A	A	A
(10)	0	0	100	0	3.5	D	>60	8.0	0.3	—	D	D	D

米1 メチルメタクリレート

米2 エチルアクリレート

米3 ブチルメタクリレート

米4 $0=0.109/100\text{mg}$ クロロホルム中での粘度(35℃)

米5 T-ダイ付25号押出機を用いて厚み0.3mmのシートを作成(押出機温度 $0_1=130$ 、 $0_2=160$ 、 $0_3=180$ 、 $0_4=190$ 、ダイス=190℃)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがなし、Dが無数にある場合で、Bはその中間点とする。

米6 上記T-ダイシートを $8\times 3\text{cm}$ に切り、アルミ製のわくで固定後、155℃に調整したゲナーオープン中に入れ、熱着色の開始時間を測定した。

米7 上記T-ダイシートを155℃にて加圧プレスして厚さ3mmのプレス板を作成し、TIS-エー171に準じて曲率を測定した。曲率が小さい程、透明性に優れている。

米8 フラベンダープラスチックローダーを用いて、混練

り温度190℃、回転数30rpm、充填量40g、予熱5分の条件下で混練り抵抗が最大値を示す際の時間(分)を測定した。時間が短い程ゲル化が早く加工が容易であることを示す。

米9 米8と同一条件にて示すトルクの最大値を測定トルクの小さい程成形時の押出しトルクが小。

米10 6インチロールを用い、160×155cmの条件にて10分間混練後、得られたロールシートを165℃×10分の条件で加圧成形し、得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多数認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量である比較例(4)あるいは(B)成分中のメチルメタクリレート含量が90%未満である比較例(3)、(6)あるいは一般重合物(比較例、(4)(5)(7))に比べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。又、比較例(4)より、本発明例の軟度特性に対するオレイン酸カリウ

△の効果および、トルクの減少への効果が明らかである。

実施例 2

実施例1と同様な反応容器を用い、無水水200部、ジアルキルスルホ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、ならびメチルメタクリレート80部、ユーブチルアクリレート20部、ユーブチルメルカプタン0.01部とを仕込み置素下65℃にて4時間連続攪拌し、重合を完結させた(A成分)。同様な条件下で9.5部のメチルメタクリレートと5部のエチルアクリレートとの共重合体を合成した(B成分)。

上記(A成分)のラテックスの70部と(B成分)のラテックス30部とをラテックス状で混合後、4部のステアリン酸ソーダを加え、塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて凝縮し試料(a)を調製した。従つて、最終生成物(a)はメチルメタクリレート56部とユーブチルアクリレート14部の(A成分とメチルメタクリレート28.5部とエ

レート28部とユーブチルアクリレート43部の(A成分とメチルメタクリレート28.5部とエチルアクリレート1.5部の(B成分とからなる比較例(a)を、更に、20部のメチルメタクリレートと80部のユーブチルアクリレートとの共重合体70部と上記(B成分共重合体30部とからメチルメタクリレート14部、ユーブチルアクリレート56部の(A成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(B成分とからなる比較例(b)をそれぞれ調製した。

又、9.5部のメチルメタクリレートと5部のユーブチルアクリレートとの共重合体70部(A成分)および上記(B成分共重合体30部とから、最終生成物がメチルメタクリレート56.5部、ユーブチルアクリレート3.5部の(A成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(B成分とからなる比較例(c)を調製した。上記において、ラテックス混合物を塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて塩析する際試料(a)、(b)、(c)および比較例(d)は極めて容易に

塩析し、乾燥後の粒度も試料(b)とほぼ同一で良好であつたが、比較例(a)、(c)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても、凝縮物は凝縮し、フレーク状を呈した為に、乾燥後はクラフシャーにて粉砕してその特性を調べた。

以下依日

表 2 (A)成分と(B)成分との重合体混合物の例

試料 番号	重合体混合物の組成				(A)成分 + (B)成分	加工性					
	MMA 米//	BMA	MMA	BA		未ゲル 化物	熱着色 性(分)	色 価 (%)	ゲル化時 間(分)	最大粘度 (η_{sp}/c)	収縮分 散性
実例											
(d)	56	14	25.5	1.5		A	>60	5.5	0.3	5.1	A
(e)	42	28	25.5	1.5		A	60	9.3	0.3	5.0	A
(f)	63	7	25.5	1.5		AB	>60	5.3	0.3	5.0	AB
比較例											
(g)	28	43	25.5	1.5		A	40	25.5	0.5	—	A
(h)	18	56	25.5	1.5		A	35	36.2	0.6	—	A
(i)	66.5	3.5	25.5	1.5		B	>60	5.3	0.3	—	O

図して最終生成物がメチルメタクリレート7.2部、 α -ブチルアクリレート1.8部の(A)成分とメチルメタクリレート9.5部と0.5部の α -エチルヘキシルメタクリレート(B)成分)からなる試料(2)を調製した。同様にして、上記(A)成分共重合体の5.5部を4.5部の(B)成分共重合体と混合して最終生成物が、メチルメタクリレート4.4部、 α -ブチルアクリレート1.1部の(A)成分とメチルメタクリレート2.2部、 α -エチルヘキシルメタクリレート2.3部の(B)成分とからなる試料(3)を調製した。試料(4)は実施例2で用いたものと同一である。

又、上記(A)成分共重合体の3.0部を7.0部の(B)成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート2.8部、 α -ブチルアクリレート6部の(A)成分と、メチルメタクリレート6.6部、 α -エチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(5)を、更に、2.0部のメチルメタクリレートと8.0部の α -ブチルアクリレートとの共重合体

特開 昭50-123761(9)

(A)成分中の α -ブチルアクリレートの量の多い比較例(4)、(5)に較べると、本発明例(4)、(5)は収縮率が少なく、透明性に優れており、熱着色性も優れる他、ゲル化時間も短かく加工性に優れる。又、本発明例(5)、比較例(5)より(A)成分中少なくとも10%以上の α -ブチルメタクリレート(この場合は最終生成物中の α -ブチルメタクリレートが7%以上)が未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。

実施例 3

実施例1と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、8.0部のメチルメタクリレートと2.0部の α -ブチルアクリレートとの共重合体(A)成分)ならびに、9.5部のメチルメタクリレートと0.5部の α -エチルヘキシルメタクリレートとの共重合体(B)成分)とをそれぞれ乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A)成分)の9.0部と、1.0部の(B)成分の共重合体とをラテックス状で混合後、3部のポリオキシエチレンアルキルエーテルフォスフェートを加え、濃

の3.0部を7.0部の上記(B)成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート6部、 α -ブチルアクリレート2.8部の(A)成分とメチルメタクリレート6.6部、 α -エチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(10)を調製した。又、8.0部のメチルメタクリレートと2.0部の α -ブチルアクリレートとの共重合体を硫酸と塩化アルミニウムを用いて塩析し、その7.0部と上記(B)成分共重合体を別個に塩析した3.0部とをベンゼンとメタノールを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート6.6部、 α -ブチルアクリレート1.8部の共重合体とメチルメタクリレート2.8部、 α -エチルヘキシルメタクリレート1.5部の共重合体との粉体混合物からなる比較例(11)を調製した。

以上の試料について、実施例1と同様な操作で、塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討し、結果を表3に示した。

表 3

試料 番号	成分 (A)成分 + (B)成分	加工特性					
		未ゲル 化物	着色 性	屈折 率	ゲル化率 (%)	最大トル ク(N·m)	軟化係 数
	MMA 30.1 + MMA 20.9 米 / 3						
試料							
(1)	72 12 9.5 0.5	A	>60	9.0	0.2	6.5	A
(2)	54 14 25.5 1.5	A	>60	8.5	0.2	4.5	A
(3)	66 11 43.25 3.25	A2	>60	8.2	0.2	4.2	A2
比較例							
(4)	36 4 64.5 3.5	0	>60	8.2	0.2	—	D
(10)	6 24 44.5 3.3	A2	30	39.6	0.4	—	A2
(11)	54 14 25.5 1.3	B	60	12.1	0.6	—	0

米 / 3 3-エチルヘキシルアクリレート

ルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加混合させて試料(3)を、又、6.6.5部のメチルメタクリレートと2.3.5部のユーブチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレート30部とユーニチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加混合させて、試料(4)をそれぞれ合成了。同様な操作にて、6.6.5部のメチルメタクリレートと3.5.5部のユーブチルアクリレートを混合後、メチルメタクリレート10部とユーブチルアクリレート30部との混合物を添加混合して比較例(12)を、又、9.6部のメチルメタクリレートと4部のユーブチルアクリレートとを混合後30部のユーニチルヘキシルアクリレートを添加混合させて比較例(13)を合成了。実施例1と同様な操作にて加工性を検討し結果を表3に示した。

表 4 成分の混合後、(A)成分の添加混合物の例

試料 番号	成分 (A)成分 + (B)成分	加工特性					
		未ゲル 化物	着色 性	屈折 率	ゲル化率 (%)	最大トル ク(N·m)	軟化係 数
	MMA 30.1 + MMA 20.9 米 / 3						
試料							
(1)	9.5 0.5 90 20	A	>60	8.5	0.2	6.3	A
(2)	25.5 1.5 80 20	A	>60	8.5	0.2	4.2	A
(3)	43.25 3.25 35 20	A	60	8.4	0.2	4.2	A
比較例							
(12)	44.5 3.3 10 20	A2	85	32.8	0.5	—	B
(13)	96 4 0 20	A2	30	37.5	0.6	—	B

米 / 3 3-エチルヘキシルアクリレート

(B)成分が(A)成分よりも多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(9))、又、(A)成分中ユーブチルアクリレートが優位量になると特に屈折が大となり、透明性が損われる(比較例(10))、粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱着色性もラツクス状での混合物に比べて劣る(比較例(11))、これに対し本発明例は全ての加工特性を満足している。

実施例1と同じ反応条件下にて、まず9.6部のメチルメタクリレートと0.5部のユーブチルアクリレートとを混合させた(2)成分。次に10部のメチルメタクリレートと30部のユーニチルヘキシルアクリレートとの混合物を1時間おき下し、更に、4部のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダを加え、裏面して二液混合物(4)を得た。

同様な操作にて3.5.5部のメチルメタクリレートと1.5部のユーブチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレート30部、ユーニチ

実施例 3 と同様な条件で表 3 に示すような重合体混合物 (1), (4), (5), (6), (7) を合成し、加工特性を検討した結果を表 3 に示した。いずれも加工性は良好であつた。

[illegible]

91*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
92*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
93*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
94*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
95*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
96*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
97*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
98*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
99*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル
100*	シ	ス	アタリ	ニ	ト	リ	ル

実施例ノと同様な条件にて表6に示すような二股重合物(a), (b), (c), (d)を合成し、加工特性を検討した結果を表6に示した。いずれも加工特性は良好であつた。

以下空白

二段重合物の組成					加工特性		
(A) 成分	(B) 成分			未ゲル 化物	価 値 (%)	ゲル化時 間 (分)	最大トル ク (kg.cm)
	MEA BUA	MEA AE	SA BUA MEHA				
(a)	36 / 6	23.5	1.5	—	—	0.2	4.3
(b)	36 / 6	28.5	—	1.5	—	0.3	4.3
(c)	36 / 6	23.5	—	—	1.5	0.2	4.3
(d)	36 / 6	27.9	—	—	0.1	0.2	4.3

	二環重合物の組成		比較例	粘度分率 (%)	平衡 (%)	最大トルク (kg. m)								
	(a) 成分 ← (A) 成分 (Phar)	(b) 成分 ← (B) 成分 (Phar)												
	MMA BUA MMA BUA	90/10	35	2	45	15	0	42.0	16.1	17.0	6.9	16.0	9.1	3.3
			38	2	43	15	0.03	21.0	37.0	30.3	5.7	14.0	9.2	6.8
見解例														
(a)			38	2	43	15	0.1	6.2	32	30	18	15.8	9.2	6.3
(v)			38	2	43	15	3	0.4	23	31.5	23	22.1	9.3	6.0
(w)			38	2	43	15	5	0.1	23	30.8	23	23.1	10.4	3.9
比較例														
(16)			38	2	43	15	4	0.1	20.5	30.2	24.3	34.9	12.6	3.9

本発明例は全ての性質を満足させる。

实例 8

ノ) 実施例ノに示した条件にて2.5φ押出機にて成形したT-ダイセート1mm厚に加圧プレスし、ダンベル試片を作製して1.25℃にて引張試験(引張速度50mm/分、試長20mm)を行つた。試料(v)を含まない場合の伸度が20.0%であるのに対して試料(v)を3部含む試料は4.58%の伸度を示した。

空成形をおこなつたところ、試料(Ⅳ)を含めぬものは簡単に破れ成形不能であつたが、試料(Ⅳ)を3部含む試料は深絞りが可能であつた。

-400-

が顕著になつた。即ち、試料(v)を混合することにより長時間、高速度にて安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200) 100部、鉛系安定剤2.2部、ブチルステアレート0.7部、ステアリン酸0.3部および市販の耐熱性衝撃性改質材10部と共に試料(v)を1部混合し、400号押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良く、ゲル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料(v)を含めぬものはフロマーの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1に示した軟質配合にて試料(v)を3部含むロールシートを同様な条件で作成後、2mm厚に加圧プレスし、テンベル試片となして50℃にて引張り試験をおこなつたところ強度、伸度共に試料(v)を含むものが大であつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁護士 吉沢敏夫

7 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目3-4 中浜アパートE-1-2号
兼田 一夫

広島県大竹市黒川3丁目3-4 中浜アパートE-05号
長谷川 肇

広島県大竹市黒川3丁目1-3-401 中浜アパート
兼田 正弘

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.